

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-302952
 (43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl. C08L 67/02
 C08J 5/18
 C08K 5/092
 C08L 77/06

(21)Application number : 11-111048 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
 (22)Date of filing : 19.04.1999 (72)Inventor : TAKASHIMA MASAHIKO
 YAMAMOTO KOJI
 SHIMAZAKI HISASHI

(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for a film, a sheet and a thin-walled hollow container, excellent in gas barrier properties and transparency, and made from an aromatic polyester resin and a polyamide resin.

SOLUTION: This polyester resin composition for a film, a sheet and a thin-walled hollow container is obtained by compounding 100 pts.wt. of a resin mixture which comprises a polyamide resin in an amount of 5-50 wt.% and a polyester resin in an amount of 95-50 wt.%, with 0.01-2 pts.wt. of a specific polycarboxylic acid compound, then melting and kneading, wherein the polyamide resin is obtained from diamines containing meta-xylylenediamine in an amount of 70 mol% or more and dicarboxylic acids containing adipic acid in an amount of 70 mol% or more, and the polyester resin is obtained from dicarboxylic acids containing an aromatic dicarboxylic acid in an amount of 70 mol% or more and diols containing an aliphatic diol in an amount of 70 mol% or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2006
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-302952

(P2000-302952A)

(43)公開日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(51)Int.Cl.
C 0 8 L 67/02
C 0 8 J 5/18
C 0 8 K 5/092
C 0 8 L 77/06

識別記号

CFD

F I
C 0 8 L 67/02
C 0 8 J 5/18
C 0 8 K 5/092
C 0 8 L 77/06

5-73-1" (参考)

4 F 0 7 1

CFD 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平11-111048

(22)出願日 平成11年4月19日 (1999.4.19)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 高島 雅彦

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 山本 率司

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 嶋崎 久

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、ガスバリアー性および透明性に優れた芳香族ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂とからなるフィルム、シート及び薄肉中空容器用樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミンとアジビン酸を70モル%以上含むジカルボン酸とから得られたポリアミド樹脂5～50重叠%と、芳香族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸と脂肪族ジオールを70モル%以上含むジオールとから得られたポリエステル樹脂95～50重叠%からなる混合物100重叠部に対して、特定の多価カルボン酸化合物を0.01～2重叠部配合して溶融混練して得た透明性に優れたフィルム、シート及び薄肉中空容器用ポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミンとジビン酸を70モル%以上含むジカルボン酸とから得られたポリアミド樹脂5～50重畳%と、芳香族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸と脂肪族ジオールを70モル%以上含むジオールとから得られたポリエステル樹脂95～50重畳%（重畳%の合計は100重畳%である）からなる複合物100重畳部に対して、1分子中に3個以上のカルボキシル基が芳香環に結合している多価カルボン酸化合物又は当該化合物に結合しているカルボキシル基の内の2個以上が無水環を形成している多価カルボン酸化合物を0.1～2重畳部配合して溶融混練して得た透明性に優れたフィルム、シート及び薄肉中空容器用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド樹脂の相対粘度(ポリアミド樹脂1gを96%硫酸100mlに溶解し、25°Cで測定した値)が、1.83~4.20である請求項1記載の透明性に優れたフィルム、シート及び薄肉中空容器用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアミド樹脂が、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分とアシビン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを密融状態での重複合反応により得た下記式(1)を満足するポリアミドを更に固相重合することにより得た下記式(2)を満足するポリアミド樹脂である請求項1記載の透明性に優れたフィルム、シート及び薄肉中空容器用ポリエスチル樹脂組成物。

$$1.83 \leq \text{相对粘度} \leq 2.28 \quad (1)$$

【請求項4】 ポリエステル樹脂組成物が予めポリエステル樹脂と多価カルボン酸化合物とを溶融混練した後に、ポリアミド樹脂と溶融混練して得られたものである
請求項1記載の透明性に優れたフィルム、シート及び薄肉中空容器用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 ポリエステル樹脂組成物が予めポリアミド樹脂と多価カルボン酸化合物とを溶融混練した後に、ポリエステル樹脂と密融混練して得られたものである請求項1記載の透明性に優れたフィルム、シート及び薄肉由空空器用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミド樹脂がポリメタキシリレンアシバミドである請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の透明性に優れたフィルム、シート及び薄肉中空容器用ポリエチレン樹脂組成物

【説明項7】 ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレン-6-ナフタレン-1,4-ジカルボン酸ジエチル

及び薄肉中空容器用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 多価カルボン酸化合物が、3個以上のカルボキシル基が芳香環に結合している化合物であって、それらのカルボキシル基の内の2個以上が無水環を形成している多価カルボン酸化合物である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の透明性に優れたフィルム、シート及び薄肉中空容器用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項9】 多価カルボン酸化合物が、無水トリメリット酸、又は無水ビロメリット酸である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の透明性に優れたフィルム、シート及び袋内中空容器用ポリエスチル樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のポリエチル樹脂組成物を成形して得られるフィルム、シート、又は薬剤中空容器。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミンとアジビン酸を70モル%以上含むシカルボン酸とから得られたポリアミド樹脂と、芳香族シカルボン酸を70モル%以上含むシカルボン酸と脂肪族シオールを70モル%以上含むシオールとから得られたポリエステル樹脂とを主成分とする透明性およびガスバリアー性、および吸湿時の耐白化性に優れたポリエステル樹脂組成物、ならびに該組成物を成形して得られるフィルム、シート、および薄肉中空容器に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートをその代表とする、芳香族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、脂肪族ジオールを主たるジオール成分とするポリエステル樹脂（以下「芳香族ポリエステル樹脂」ということがある）は、機械的性能、溶融安定性、耐溶剤性、保香性、リサイクル性等に優れるという特長を有し、フィルム、シート、中空容器等の包装材料に広く利用されている。しかしながら、酸素、炭酸ガス等のガスバリヤー性は必ずしも良好ではないため、高いガスバリヤー性を要求される用途への利用には制限があった。芳香族ポリエステル樹脂にガスバリヤー性を付与する手段として、アルミニウム等の金属箔を貼り合わせる、他の高いガスバリヤー性を有する樹脂を塗布あるいは積層する、アルミニウムや珪素を蒸着する等の手段があるが、いずれも透明性が損なわれたり、複雑な製造工程を必要としたり、機械的性能が損なわれる等の問題点があった。

【0003】複雑な製造工程を必要とせずに高いガスバリヤー性を付与する手段として、他の高いガスバリヤー性を有する樹脂を混台する方法がある。高いガスバリヤー性を有する樹脂として、ナイロン6、ナイロン66等に代表されるポリアミド樹脂があるが、上の如きは勿論

がある)がガスバリヤー性に優れている。一方、ポリアミド樹脂以外のガスバリヤー性樹脂としてエチレン-ボリビニルアルコール共重合樹脂があるが、エチレン-ボリビニルアルコール共重合樹脂は、芳香族ポリエステル樹脂との相溶性に乏しいため両者の組成物は白濁したり、結晶性が高いため芳香族ポリエステル樹脂の延伸性を損なったり、熱安定性に劣る等の問題点がある。

【0004】一方、ポリアミドMXD6は高いガスバリヤー性を有し、芳香族ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートとガラス転移温度、融点、結晶性が接近しているうえに溶融時の熱安定性にも優れている。そのため、芳香族ポリエステル樹脂との溶融混合が容易である、芳香族ポリエステル樹脂の機械的性質や延伸性を損なわない、高いガスバリヤー性が発現するという利点がある。

【0005】しかしながら、芳香族ポリエステル樹脂とポリアミドMXD6等のポリアミド樹脂との組成物は透明性が充分ではないため、高い透明性が要求される用途においてはその利用に制限があった。また、芳香族ポリエステル樹脂とポリアミドMXD6との組成物は、非晶で無延伸状態もしくは低倍率の延伸状態で高湿度雰囲気下にさらされたり、水と接触すると白化するという問題点があった。

【0006】特開平1-272660号公報では、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂からなる混合物にテトラカルボン酸二無水物を添加してなる組成物が提案されているが、当該組成物はエンジニアリングプラスチックスとして使用される成形品の機械的性質の改善にあり、透明性が改良されたフィルム、シートおよび薄肉中空容器用の樹脂組成物に関する記載は一切されていない。特公平6-2871号公報では、熱可塑性ポリエステル樹脂と主鎖にメタキシリレン基を有するポリアミド樹脂との組成物の相溶化剤の1種としてエポキシ基と酸無水物基を有する化合物が提案されているが、本発明の化合物とは明らかに異なる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を解消し、芳香族ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂からなるガスバリヤー性および透明性に優れたフィルム、シートおよび薄肉中空容器用の樹脂組成物を提供することにある。また、本発明はガスバリヤー性および透明性に優れ、かつ非晶で無延伸状態もしくは低倍率の延伸状態で高湿度雰囲気下にさらされたり、水と接触した際の白化が低減されたフィルム、シートおよび薄肉中空容器用の樹脂組成物とそれを成形して得られる成形品等を提供することにある。

【0008】

溶融混練することにより、ガスバリヤー性および透明性に優れるフィルム、シート、および薄肉中空容器用の樹脂組成物が得られること、また、吸湿時の耐白化性が改善されたフィルム、シート、および薄肉中空容器用の樹脂組成物が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明はメタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミンとアジピン酸を70モル%以上含むジカルボン酸とから得られたポリアミド樹脂5~50重量%と、芳香族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分と脂肪族ジオールを70モル%以上含むジオール成分とから得られたポリエステル樹脂(以下「本ポリエステル樹脂」ということがある)95~50重量%(重量%の合計は100重量%である)からなる混合物100重量部に対して、1分子中に3個以上のカルボキシル基が芳香環に結合している多価カルボン酸化合物又は当該化合物に結合しているカルボキシル基の内の2個以上が無水環を形成している多価カルボン酸化合物を0.1~2重量部配合して溶融混練して得た透明性に優れたフィルム、シートおよび薄肉中空容器用ポリエステル樹脂組成物、ならびに当該樹脂組成物を成形して得られるフィルム、シートおよび薄肉中空容器に関するものである。本発明のフィルム、シート、および薄肉中空容器用ポリエステル樹脂組成物は、Tダイ法、共押出法等で得られる無延伸あるいは低倍率の单層シート及び多層シート、それらを延伸したフィルムおよび低延伸倍率の深絞り容器、並びに成形後も無延伸の状態であるダイレクトブロー成形及び延伸ブロー成形により得られる胴部壁の厚みが0.1~2mmである薄肉中空容器のような高い透明性が要求される包装用成形体の材料として用いることができる。

【0010】本ポリエステル樹脂の原料とする芳香族ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸等およびこれらのエステル形成性誘導体が例示できる。本ポリエステル樹脂には本発明の目的を損なわない範囲でアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸や安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸を用いることができる。ジカルボン酸成分中に占める芳香族ジカルボン酸の割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。

【0011】本ポリエステル樹脂の原料とする脂肪族ジオールとして、エチレングリコール、1,3-ブロピレンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ヘキサヒドロキノール等を

チルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類を用いることもできる。シオール成分中に占める脂肪族ジオールの割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。

【0012】本発明において好ましいポリエステル樹脂を例示すると、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-1イソフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-1、4-シクロヘキサンジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキレート樹脂、ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレート-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-テレフタレート-4、4'-ビフェニルジカルボキシレート樹脂、ポリ-1、3-プロピレン-テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂等がある。

【0013】本発明に用いるポリエステル樹脂は、ポリマー中の水分率を200 ppm以下、好ましくは100 ppm以下に乾燥させたものが望ましい。本発明で用いるポリエステル樹脂の極限粘度（フェノール/1、1、2、2、-テトラクロロエタン=60/40重量比混合溶媒中、25°Cで測定した値）には、特に制限はないが、通常0.3~2.0dl/g、好ましくは0.4~1.8dl/gであることが望ましい。極限粘度が0.3以上であるとポリエステル樹脂の分子量が充分に高いために、これを用いて得られるポリエステル樹脂組成物からなる成形物が成形物として必要な機械的性質を有する。

【0014】本発明において用いるポリアミド樹脂は、ジアミン成分とジカルボン酸成分とを重合することにより得られる。ジアミン成分には、メタキシリレンジアミンが70モル%以上含まれることが必要である。ジアミン成分中のメタキシリレンジアミンが70モル%以上であると、優れたガスバリアー性が維持できる。メタキシリレンジアミン以外に使用できるジアミンとして、パラキシリレンジアミン、1、3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1、4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、2-メチル-1、5-ペニタンジアミン等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0015】ジカルボン酸成分中には、アジピン酸は70モル%以上含まれることが必要である。ジカルボン酸成分中のアジピン酸が70モル%以上であると、ガスバリアー性の低下や結晶性の過度の低下を避けることができる。

酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸等が例示できるが、これらに限定されるものではない。また、本ポリアミドの重合時に分子量調節剤として少量のモノアミン、モノカルボン酸を加えてよい。

【0016】上記のポリアミドは、溶融重合法により製造される。例えば、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるナイロン塩を水の存在下に、加圧法で昇温し加えた水および縮合水を除きながら溶融状態で重合させる方法により製造される。また、メタキシリレンジアミンを溶融状態のアジピン酸に直接加えて、窓圧下で重合する方法によっても製造される。この場合、反応系を均一な液状状態で保つために、メタキシリレンジアミンをアジピン酸に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミドおよびポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重合が進められる。

【0017】本発明に用いるポリアミド樹脂の相対粘度（ポリアミド樹脂1gを96%硫酸100mlに溶解し、25°Cで測定した値）は、1.83~4.20、好ましくは2.02~4.20、さらに好ましくは2.30~4.20である。ポリアミドの相対粘度が1.80以下の場合には、本発明のポリエステル樹脂組成物からなるフィルム、シート、中空容器等の成形時に、溶融樹脂の流動性の不安定さから生じるダイスウェルや溶融むらが顕著となり成形が困難となる。ポリアミド樹脂の相対粘度が1.83以上であると本発明のポリエステル樹脂組成物からなるフィルム、シート、中空容器等への成形性が改善され、かつ成形物の透明性の改善効果が認められ、かつ高湿度雰囲気下での白化による透明性の低下を抑制できる。

【0018】相対粘度が2.30以上のポリアミド樹脂は、溶融重合時に所定の相対粘度に到達するまで反応を継続することで容易に得ることができる。しかしながら、溶融重合により、所定の相対粘度まで反応を続けると、溶融粘度を維持する時間（反応時間）が長くなり、ポリアミド分子が損傷を受けたり、非直鎖の分子成長等の異常反応（3次元ポリマー化）が起り、ゲルやフィッシュアイが生成する。このゲルやフィッシュアイの多いポリアミド樹脂を用いたポリエステル樹脂組成物からなる成形物は、透明性の改善効果は認められるもののフィッシュアイが発生し、生産性を低下させることが懸念される。

【0019】相対粘度が2.30以上のポリアミド樹脂を製造するより好適な方法は、溶融重合ポリアミドの相対粘度を2.28以下とすることで、溶融重合時に溶融状態での熱履歴の増加等に伴うフィッシュアイの発生を抑制し、次いで、溶融重合ポリアミドを固相重合することにより、相対粘度を2.28以上に保つ。

をペレットあるいは粉末状にし、これを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下に、120°Cからポリアミド樹脂の融点の範囲の温度に加熱することにより実施される。固相重合されたポリアミド樹脂の相対粘度は下記(2)式を満足するポリアミド樹脂が望ましい。

1. 83%相対粘度≤2.28 (1)
2. 30%相対粘度≤4.20 (2)

固相重合により相対粘度を2.30以上に上げたポリアミド樹脂を用いたポリエステル樹脂組成物は、フィルム、シート、中空容器への成形性が非常に良好となり、かつフィッシャイの少ない溶融重合ポリアミドを使用したことで、フィルム、シート、中空容器等へのポリアミド起因によるフィッシャイの発生を低減化することが可能となり、生産性が著しく向上する。

【0020】本発明に用いるポリアミド樹脂の水分率は0.15%以下、好ましくは0.1%以下に乾燥したものが望ましい。ポリアミド樹脂の乾燥は、従来公知の方法により行うことができる。例えば、ペント付きの押出機でポリアミド樹脂を溶融押出する際にペント孔を減圧にしてポリマー中の水分を除去する方法、ポリアミド樹脂をタンブラー(回転式真空槽)中に仕込み、減圧下でポリマーの融点以下の温度で加熱して乾燥する方法などが挙げられるが、これに限らずされるものではない。

【0021】本発明に用いる、1分子中に3個以上のカルボキシル基が芳香環に結合している多価カルボン酸化合物又は当該化合物に結合しているカルボキシル基の内の2個以上が無水物を形成している多価カルボン酸化合物を例示すると、トリメリット酸、ビロメリット酸、無水トリメリット酸、カルボキシル基の芳香環への結合位置が異なる各種ナフタレントリカルボン酸無水物、各種アントラセントリカルボン酸、各種ビフェニルトリカルボン酸無水物、各種ベンゾフエノントリカルボン酸無水物、ベンゼンテトラカルボン酸一無水物、各種ナフタレンテトラカルボン酸一無水物、各種アントラセンテトラカルボン酸一無水物、各種ビフェニルテトラカルボン酸一無水物、各種ベンゾフエノントラカルボン酸一無水物、エチレンビストリメリット酸無水物等がある。特に好ましくは無水トリメリット酸と無水ビロメリット酸である。

【0022】本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリアミド樹脂5~50重量%、好ましくは5~45重量%、さらに好ましくは5~40重量%と、ポリエステル樹脂95~50重量%、好ましくは95~55重量%、
キセノンガスノバの5~10%の各物質を含有する。

好ましくは0.05~1重量部配合することによって得られる。多価カルボン酸化合物が上記り、0.1重量部以上で、ポリエステル樹脂組成物からなる成形物の透明性の改善効果が顕著となり、かつ高湿度雰囲気下での白化による透明性の低下を抑制できる。多価カルボン酸化合物が上記2重量部以下では、ポリエステル樹脂組成物からなる成形物の透明性の改善効果が認められ、かつ成形物として必要な機械的性質を有する。

【0023】本発明で用いるポリアミド樹脂、およびポリエステル樹脂のそれぞれの溶融粘度をフローテスター(株)島津製作所製、型式: CFT-500、ダイ: 1mmφ×10mm長さ、押出圧力: 10kgf/cm²により275°Cで測定を行い、溶融粘度の比【(ポリエステル樹脂の溶融粘度) / (ポリアミド樹脂の溶融粘度)】として算出した場合、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂との混合物からなる成形物の透明性は、溶融粘度の比により異なることは既に知られている。本発明のポリアミド樹脂とポリエステル樹脂との混合物に、多価カルボン酸化合物を配合したポリエステル樹脂組成物では、いかなる溶融粘度比においても、該ポリエステル樹脂組成物からなる成形物に透明性の改善効果が認められる。

【0024】本発明でいうポリエステル樹脂組成物の製造に使用する樹脂の混合は、従来公知の方法により混合されたものである。例えば、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂と多価カルボン酸化合物とをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶融混合したもの、さらには必要に応じて溶融混合物を高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合したものなどが挙げられる。

【0025】本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂に多価カルボン酸化合物を配合して同時に溶融混練して得られたものでもよく、一方、予めポリエステル樹脂と多価カルボン酸化合物とを溶融混練した後に、更にポリアミド樹脂と溶融混練してもよく、他方、ポリアミド樹脂と多価カルボン酸化合物とを溶融混練した後に、更にポリエステル樹脂と溶融混練してもよい。尚、上記予備混練の際に、予備混練物を高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合した場合にも、透明性の改善効果が期待できる。また、本発明における溶融混合する際の押出温度は220~300°C、好ましくは240~290°Cであることが望ましい。さらには、ポリエステル樹脂を製造する際に、本発明で用いる多価カルボン酸化合物を共重合したポリエステル樹脂をポリアミド樹脂との溶融混練に使用した場合に、
本発明の溶融混練物が透明性を有する。

【0026】又、本発明におけるポリエステル樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂、具体的にはナイロン6やナイロン66等の他のポリアミド、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリオレフィンエラストマーやポリアミドエラストマー等の各種エラストマー、アイオノマー等を添加してもよい。また、顔料、染料、滑剤、脱消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、核剤、可塑剤、難燃剤、帶電防止剤等の添加剤を加えることもできる。

【0027】また、本発明で用いるポリエステル樹脂組成物には、その性質を本質的に変化させない範囲で、ポリエチレンテレフタレート製品回収物、少量のイソフタル酸成分単位を含む変性ポリエチレンテレフタレート製品回収物、ポリアミド製品回収物、および/または成形品製造時の端材、および規格外物等のポリエステルおよび/またはポリアミド樹脂回収物を添加してもよい。

【0028】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂からなる混合物に特定の多価カルボン酸化合物を添加したポリエステル樹脂組成物は、Tダイ法、共押出法等で得られる無延伸あるいは低倍率の单層シートおよび多層シート、それらを延伸したフィルム、低延伸倍率の深絞り成形器、成形後も無延伸の状態であるダイレクトブロー成形器、及び延伸ブロー成形器等への成形性が良好であり、かつ得られたフィルム、シート及び薄肉中空容器のガスバリア性を保持したまま、成形体に優れた透明性、及び吸湿時の耐白化性を付与することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、本実施例及び比較例で採用した評価法*

$$\text{変動係数} = (\text{シート厚みの標準偏差}) / (\text{シート平均厚み}) \times 100 \quad (\text{口})$$

【0035】(6) 溶融粘度比

測定装置は、島津製作所社製フローテスター(型式: CFT-500)を使用した。測定条件は、ダイ: 1 mm φ × 10 mm長、押出圧力: 10 kgf/cm²で、測定温度275°Cである。溶融粘度比は、275°Cでのポリアミド樹脂の溶融粘度に対するポリエステル樹脂の溶融粘度の比 [(ポリエステル樹脂の溶融粘度) / (ポリアミド樹脂の溶融粘度)] として算出した。

【0036】実施例1～3

アシビン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、溶融重合させて得られたポリアミドMXD6(相対粘度: 1.85、水分率0.62%)のペレット状製品100kgを、熱媒加熱の外套を有する内容積250Lのタンブラー(回転式の真空槽)に、室温で仕込んだ。ペレット

*は以下の通りである。

【0030】(1) 相対粘度

ポリアミド1gを精粹し、9.6%硫酸100mLに20～30°Cで攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液5ccを取り、25°Cの恒温槽中で10分間放置後、落下速度(t)を測定した。また、9.6%硫酸そのものの落下速度(t0)も同様に測定した。tおよびt0から次式(イ)により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t / t_0 \quad (\text{イ})$$

【0031】(2) 水分率(重量%)

水分率の測定は、三菱化学(株)製カールフィッシャー微量水分測定装置(CA-05型)および気化装置(VA-05型)を用い、融点温度で30分の気化条件で水分量を定量し、水分率を求めた。

【0032】(3) 墓価

JIS-K-7105に準じた。測定装置は、日本電色工業社製の墓価測定装置(型式: COH-300A)を使用した。

【0033】(4) 酸素透過係数

ASTM D3985に準じた

測定装置は、モダンコントロールズ社製(型式: OX-TRAN 10/50A)のものを使用した。測定条件は、温度23°C、相対湿度60%である。

【0034】(5) シートの厚み変動係数

本発明のポリエステル樹脂組成物から成形した未延伸シートの厚み変動を測定した。成形したシートのTD方向(シート幅方向)の中心部のシート厚みを、MD方向(シート流れ方向)に2cm毎に100cmまで50点測定し、シート厚みの変動係数を次式(ロ)により算出した。

$$\text{変動係数} = (\text{シート厚みの標準偏差}) / (\text{シート平均厚み}) \times 100 \quad (\text{ロ})$$

保持した。この間、ペレット温度が100°Cを超えたところで槽内を減圧状態(0.5～10 Torr)とし、そのまま120°Cで270分間加熱を続けた。その後、再び窒素を導入して常圧にし、冷却を開始した。ペレットの温度が90°C以下になったところで、槽からペレットを取り出した。得られたポリアミドMXD6の相対粘度は1.87、水分率0.03%であった。

【0037】得られたポリアミドMXD6(以下「PA1」と記すことがある。相対粘度: 1.87、溶融粘度: 60 Pa·s)と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート(日本ユニベット(株)製、商品名: UNI PET、グレード: RT543C、溶融粘度: 360 Pa·s、以下「PET1」と記すことがある)の乾燥したペレットを、ブレンド比(PA1/PE1 = 1/1)のペレットを、ブレンド比(PA1/PE1 = 1/1)のペレットを用いて、

「PMDA」と記すことがある）、または無水トリメリット酸（三菱ガス化学（株）製、以下「TMA」と記すことがある）を0.1～0.3重量部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二輪押出機（スクリュー径：20mmφ、L/D:25）を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270～290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの墨面、およびPMDAを0.1重量部配合したシートの厚み変動係数を表1に示す。次いで東洋精機社製の二輪延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90～110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度89%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨面、酸素透過係数の測定結果を表1に示す。

【0038】比較例1

ポリアミドMXD6 (PA1、相対粘度：1.87) *

実施例・比較例番号	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
樹脂組成（重量部）				
ポリアミド：PA1	20	20	20	20
ポリエスチル：PET1	80	80	80	80
溶融粘度比	6.0	6.0	6.0	6.0
使用添加剤	PMDA	PMDA	TMA	—
添加剤配合量（重量部）a)	0.1	0.2	0.3	—
評価結果				
未延伸シート墨面（%）b)				
通常品	5.1	4.6	4.3	10.3
高湿度保存品	8.1	6.8	7.2	23.7
延伸フィルム墨面（%）	5.5	4.1	4.4	7.8
酸素透過係数c)	0.28	0.28	0.28	0.28
厚み変動係数（%）	6	—	—	—

a) ポリアミドとポリエスチルの混合物100重量部に対する配合量（重量部）

b) 通常品：23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚み300μm

高湿度保存品：40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚み300μm。

c) 測定値の単位はcc-mm/m²-day-atm

【0040】比較例2

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、溶融重合させて得られたポリアミドMXD6（相対粘度：1.72、水分率0.68%）のペレット状製品100kgを、熱媒加熱の外壁を有する内容積250Lのタンブラー（回転式の真空槽）に、室温で仕込んだ。ペレットの形状は、ウレタン樹脂（アセトアミド）に似た球形

*と、ポリエスチル樹脂（PET1）の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比（PA1/PET1、重量比）が20/80の混合物（溶融粘度比：6.0）を準備した。この混合物を、二輪押出機（スクリュー径：20mmφ、L/D:25）を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270～290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの墨面、およびPMDAを0.1重量部配合したシートの厚み変動係数を表1に示す。次いで東洋精機社製の二輪延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90～110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度89%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨面、酸素透過係数の測定結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

保持した。この間、ペレット温度が100°Cを超えたところで槽内を減圧状態(0.5～10 Torr)とし、そのまま120°Cで270分間加熱を続けた。その後、再び窒素を導入して常圧にし、冷却を開始した。ペレットの温度が90°C以下になったところで、槽からペレットを取り出した。得られたポリアミドMXD6の相対粘度は1.75、水分率は0.62%である。

ET 1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA 2 / PET 1、重畳比) が 20 / 80 となるように用意し、さらに混合樹脂 100 重畳部に対して、PMDA を 0.2 重畳部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20 mm φ, L/D: 25) を用い、T ダイ法によりシリンダー温度 270 ~ 290 °C, T ダイ温度 280 °C, スクリュー回転数 100 r.p.m., 冷却ロール温度 70 °C の条件下で成膜を試みたが、溶融むらが大きく成膜不可能であった。

【0042】実施例 4 ~ 6

アジビン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、溶融重合させて得られたポリアミド MXD 6 (相対粘度: 2.12, 水分率 0.59%) のペレット状製品 100 kg を、熱媒加熱の外壁を有する内容積 250 L のタンブラー (回転式の真空槽) に、室温で仕込んだ。ペレット温度が 120 °C を越えてポリアミド MXD 6 が結晶化するまで熱媒を 170 °C に保った。その後、熱媒温度を 155 °C まで下げ、槽内のペレットの温度を 150 °C で保持した。この間、ペレット温度が 140 °C を越えたところで槽内を減圧状態 (0.5 ~ 10 Torr) とし、そのまま 150 °C で 120 分間加熱を続けた。その後、再び室素を導入して常圧にし、冷却を開始した。ペレットの温度が 90 °C 以下になったところで、槽からペレットを取り出した。得られたポリアミド MXD 6 の相対粘度は 2.18, 水分率 0.03 % であった。

【0043】得られたポリアミド MXD 6 (以下「PA 3」と記すことがある。相対粘度: 2.18, 溶融粘度: 200 Pa · s) と、ポリエスチル樹脂 (PET 1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA 3 / PET 1、重畳比) が 20 / 80 となるように用意し、さらに混合樹脂 (溶融粘度比: 1.8) 100 重畳部に対して、PMDA または TMA を 0.1 ~ 0.5 重畳部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20 mm φ, L/D: 25) を用い、T ダイ法によりシリンダー温度 270 ~ 290 °C, T ダイ温度 280 °C, スクリュー回転数 100 r.p.m., 冷却ロール温度 70 °C の条件下で成膜を試みたが、溶融むらが大きく成膜不可能であった。

* 0 ~ 290 °C, T ダイ温度 280 °C, スクリュー回転数 100 r.p.m., 冷却ロール温度 70 °C の条件下で成膜し、幅 120 mm, 厚さ約 0.3 mm の未延伸シートを得た。得られたシートの墨価、および PMDA を 0.1 重畳部配合したシートの厚み変動係数を表 2 に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを 90 ~ 110 °C で 30 秒間予備加熱した後、線延伸速度 8.9 %/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ 4.0 倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま 235 ~ 240 °C の雰囲気中で 5 秒間熱処理を行い、厚さ 20 μm の延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨価、酸素透過係数の測定結果を表 2 に示す。

【0044】比較例 3

ポリアミド MXD 6 (PA 3、相対粘度: 2.18) と、ポリエスチル樹脂 (PET 1) の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比 (PA 3 / PET 1、重畳比) が 20 / 80 の混合物 (溶融粘度比: 1.8) を準備した。この混合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20 mm φ, L/D: 25) を用い、T ダイ法によりシリンダー温度 270 ~ 290 °C, T ダイ温度 280 °C, スクリュー回転数 100 r.p.m., 冷却ロール温度 70 °C の条件下で成膜し、幅 120 mm, 厚さ約 0.3 mm の未延伸シートを得た。得られたシートの墨価を表 2 に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを 90 ~ 110 °C で 30 秒間予備加熱した後、線延伸速度 8.9 %/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ 4.0 倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま 235 ~ 240 °C の雰囲気中で 5 秒間熱処理を行い、厚さ 20 μm の延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨価、酸素透過係数の測定結果を表 2 に示す。

【0045】

【表 2】

実施例・比較例番号	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3
樹脂組成 (重畳部)				
ポリアミド: PA 3	20	20	20	20
ポリエスチル: PET 1	80	80	80	80
溶融粘度比	1.8	1.8	1.8	1.8
使用添加剤	PMDA	PMDA	TMA	—
添加剤配合量 (重畳部) a)	0.1	0.2	0.5	—
評価結果				
未延伸シート墨価 (%) b)				
通常品	6.3	5.9	6.9	16.5
高湿度保存品	12.2	11.2	10.7	36.3
延伸率 (%)	—	—	—	—

a) ポリアミドとポリエステルの混合物100重合部に対する配合量(重合部)
 b) 通常品: 23°C, 相対湿度50%雰囲気下, 48時間調湿後測定。シート厚
 み300μm。
 高湿度保存品: 40°C, 相対湿度80%雰囲気下, 5日間保存後測定。シート
 厚み300μm。
 c) 測定値の単位はcc-mm/m²-day-atm

【0046】実施例7

アジビン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし, 溶融重合させて得られたポリアミドMXD6(相対粘度: 2.05, 水分率0.79%)のペレット状製品100kgを, 热媒加熱の外套を有する内容積250Lのタンブラー(回転式の真空槽)に, 室温で仕込んだ。ペレット温度が120°Cを越えてポリアミドMXD6が結晶化するまで热媒を170°Cに保った。その後, 热媒温度を225°Cまで上げ, 槽内のペレットの温度を200°Cまで上昇させた。この間, ペレット温度が140°Cを越えたところで槽内を減圧状態(0.5~10 Torr)とし, そのまま200°Cで20分間加熱を続けた。その後, 再び窒素を導入して常圧にし, 冷却を開始した。ペレットの温度が90°C以下になったところで, 槽からペレットを取り出した。固相重合後のペレットを分析した結果, 相対粘度は2.60, 水分率0.03%であった。

【0047】固相重合により相対粘度2.60としたポリアミドMXD6(以下「PA4」と記すことがある。相対粘度: 2.60)を単軸押出機(スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25)を用い, Tダイ法によりシリンダー温度255~280°C, Tダイ温度275°C, スクリュー回転数50r.p.m., 冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し, 幅120mm, 厚さ約70μmの未延伸シートを得た。シート中の直径100μm以上のフィッシュアイ数は900個/m²であった。固相重合により相対粘度を2.60としたポリアミドMXD6は, 比較例4の溶融重合により相対粘度を2.59としたポリアミドMXD6に比べて, フィッシュアイの発生が低減された。

【0048】比較例4

アジビン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし, 溶融重合させて得られたポリアミドMXD6(相対粘度: 2.57, 水分率0.73%)のペレット状製品100kgを, 热媒加熱の外套を有する内容積250Lのタンブラー(回転式の真空槽)に, 室温で仕込んだ。ペレット温度が120°Cを越えてポリアミドMXD6が結晶化するまで热媒を130°Cに保った。その後, 热媒温度を125°Cまで下げ, 槽内のペレットの温度を120°Cで保持した。この間, ペレット温度が100°Cを越えたところで槽内を減圧状態(0.5~10 Torr)とし, そのまま10分間熱処理を行った。この結果

トを取り出した。得られたポリアミドMXD6の相対粘度は2.59, 水分率0.03%であった。

【0049】乾燥した溶融重合ポリアミドMXD6(以下「PA5」と記すことがある。相対粘度: 2.59)を単軸押出機(スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25)を用い, Tダイ法によりシリンダー温度255~280°C, Tダイ温度275°C, スクリュー回転数50r.p.m., 冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し, 幅120mm, 厚さ約70μmの未延伸シートを得た。シート中の直径100μm以上のフィッシュアイ数は3000個/m²であった。

【0050】実施例8~10
 ポリアミドMXD6(PA4, 相対粘度: 2.60, 溶融粘度: 360Pa·s)と, ポリエステル樹脂(PET1)の乾燥したペレットを, ブレンド比(PA4/PET1, 重量比)が7/93となるように用意し, さらに混合樹脂(溶融粘度比: 1.0)100重合部に対して, PMDAまたはTMAを0.1~0.5重合部用意し, 混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を, 二軸押出機(スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25)を用い, Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C, Tダイ温度280°C, スクリュー回転数100r.p.m., 冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し, 幅120mm, 厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの墨値を表3に示す。次いで京洋精機社製の二軸延伸機を用いて, 上記の未延伸シートを90~110°Cで30秒間予熱加熱した後, 縦延伸速度8.9%/秒, 縦, 横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で, 縦および横方向に同時に延伸した。次いで, 延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235~240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い, 厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨値, 酸素透過係数の測定結果を表3に示す。

【0051】比較例5

ポリアミドMXD6(PA4)と, ポリエステル樹脂(PET1)の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し, ブレンド比(PA4/PET1, 重量比)が7/93の混合物(溶融粘度比: 1.0)を準備した。この混合物を, 二軸押出機(スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25)を用い, Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C, Tダイ温度280°C, スクリュー回転数100r.p.m., 冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜

精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90～110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240°C

*0°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの基盤、酸素透過係数の測定結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

実施例・比較例番号	実施例8	実施例9	実施例10	比較例5
樹脂組成(重合部)				
ポリアミド:PA4	7	7	7	7
ポリエステル:PET1	93	93	93	93
溶融粘度比	1.0	1.0	1.0	1.0
使用添加剤	PMDA	PMDA	TMA	—
添加剤配合量(重合部)a)	0.1	0.2	0.5	—

評価結果

未延伸シート基盤(%)b)

通常品	4.5	4.3	5.1	9.1
高湿度保存品	6.8	6.5	6.9	18.2
延伸フィルム基盤(%)	5.2	5.1	5.7	7.0
酸素透過係数c)	0.94	0.94	0.94	0.94

a) ポリアミドとポリエステルの混合物100重合部に対する配合量(重合部)

b) 通常品: 23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚300μm。高湿度保存品: 40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚300μm。

c) 測定値の単位はcc-mm/m²-day-atm

【0053】実施例11～17

ポリアミドMXD6(PA4)と、ポリエステル樹脂(PET1)の乾燥したペレットを、ブレンド比(PA4/PET1、重合比)が20/80となるように用意し、さらに混合樹脂(溶融粘度比:1.0)100重合部に対して、PMDAまたはTMAを0.05～1重合部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二軸押出機(スクリュー径:20mmφ、L/D:25)を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270～290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r/min、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基盤、およびPMDAを0.1重合部配合したシートの厚み変動係数を表4～5に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90～110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの基盤、酸素透過係数の測定結果を表4～5に示す。

※す。

【0054】比較例6

ポリアミドMXD6(PA4)と、ポリエステル樹脂(PET1)の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比(PA4/PET1、重合比)が20/80の混合物(溶融粘度比:1.0)を準備した。この混合物を、二軸押出機(スクリュー径:20mmφ、L/D:25)を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270～290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r/min、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基盤を表4に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90～110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの基盤、酸素透過係数の測定結果を表5に示す。

【0055】

【表4】

実施例番号	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
樹脂組成(重合部)					
ポリアミド:PA4	20	20	20	20	20

19	PMDA	PMDA	PMDA	PMDA	TMA
添加剤配合量a)	0.05	0.1	0.2	0.5	0.2

評価結果

未延伸シート基価(%) b)

通常品	15.5	8.4	7.8	9.5	8.5
高湿度保存品	29.3	14.2	11.7	11.0	17.2
延伸フィルム基価(%)	8.1	5.5	5.4	7.4	6.3
酸素透過係数c)	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28

厚み変動係数(%)

—

2

—

—

—

a) ポリアミドとポリエスチルの混合物100重量部に対する配合量(重量部)

b) 通常品: 23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚300μm。高湿度保存品: 40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚300μm。

c) 測定値の単位はcc-mm/m²-day-atm

【0056】

* * 【表5】

実施例・比較例番号	実施例16	実施例17	比較例6
樹脂組成(重量部)			
ポリアミド: PA 4	20	20	20
ポリエスチル: PET 1	80	80	80
溶融粘度比	1.0	1.0	1.0
使用添加剤	TMA	TMA	—
添加剤配合量(重量部) a)	0.5	1.0	—

評価結果

未延伸シート基価(%) b)

通常品	9.0	14.5	20.0
高湿度保存品	10.8	29.3	54.1
延伸フィルム基価(%)	6.6	7.1	10.0
酸素透過係数c)	0.24	0.25	0.28

a) ポリアミドとポリエスチルの混合物100重量部に対する配合量(重量部)

b) 通常品: 23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚300μm。高湿度保存品: 40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚300μm。

c) cc-mm/m²-day-atm

【0057】実施例18

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、溶融重合させて得られたポリアミドMXD6(相対粘度: 2.20、水分率0.83%)のペレット状製品100kgを、熱媒加熱の外装を有する内容積250Lのタンブラー(回転式の真空槽)に、室温で仕込んだ。ペレット温度が120°Cを越えてポリアミドMXD6が結晶化するまで熱媒を170°Cに保った。その後、熱媒温度を225°Cまで上げ、槽内のペレットの温度を200°Cまで上昇させた。この間、ペレット温度が140°Cを越えたところで槽内を減圧状態(0.5~10 Torr)とし、そのまま200°Cで110分間加熱を続けた。その後、再び窒素を導入して常圧にし、冷却を開始した。ペレットの温度が90°C以下になったところで、槽からペレットを取り出しました。得られたシートの基価は約0.25%でした。

【0058】得られたポリアミドMXD6(以下「PA 6」と記すことがある。相対粘度: 3.60、溶融粘度: 2220 Pa·s)と、ポリエスチル樹脂(PET 1)の乾燥したペレットを、ブレンド比(PA 6/PET 1: 重量比)が20/80となるように用意し、さらに混合樹脂(溶融粘度比: 0.2)100重量部に対してPMDAを0.1重量部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二輪押出機(スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25)を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成形し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基価、および厚み変動係数を表6に示す。次いで東洋精機社製の二輪押出機(スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25)を用いて、

件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨価、酸素透過係数の測定結果を表6に示す。

【0059】比較例7

ポリアミドMXD6 (PA6、相対粘度: 3.60) と、ポリエステル樹脂 (PET1) の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比 (PA6/PET1、重合比) が20/80の混合物 (溶融粘度比: 0.2) を準備した。この混合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270～290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r/min、冷却ロール*

* 溫度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの墨価を表6に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90～110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨価、酸素透過係数の測定結果を表6に示す。

【0060】

【表6】

実施例・比較例番号	実施例18	比較例7
樹脂組成 (重合部)		
ポリアミド: PA6	20	20
ポリエステル: PET1	80	80
溶融粘度比	0.2	0.2
使用添加剤	PMDA	—
添加剤配合量 (重合部) a)	0.1	—
評価結果		
未延伸シート墨価 (%) b)		
通常品	13.1	22.3
高湿度保存品	22.4	51.6
延伸フィルム墨価 (%)	6.2	7.8
酸素透過係数c)	0.28	0.28
厚み変動係数 (%)	1	—

a) ポリアミドとポリエステルの混合物100重合部に対する配合量 (重合部)

b) 通常品: 23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚300μm。高湿度保存品: 40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚300μm。

c) 測定値の単位はcc-mm/m²-day-atm

【0061】実施例19

ポリアミドMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート (日本ユニペット (株) 製、商品名: UNI PET、グレード: RT580CA、溶融粘度: 2280Pa·s、以下「PET2」と記すことがある。) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PET2、重合比) が20/80となるよう用意し、さらに混合樹脂 (溶融粘度比: 6.

3) 100重合部に対してPMDAを0.2重合部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270～290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r/min、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜

90～110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨価、酸素透過係数の測定結果を表7に示す。

【0062】比較例8

ポリアミドMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET2) の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比 (PA4/PET2、重合比) が20/80の混合物 (溶融粘度比: 6.3) を準備した。この混合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270～290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r/min、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜

を得た。得られたシートの墨価を表7に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90~110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235~*

* 240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨価、酸素透過係数の測定結果を表7に示す。

【0063】

【表7】

実施例・比較例番号	実施例19	比較例8
樹脂組成(重合部)		
ポリアミド: PA 4	20	20
ポリエステル: PET 2	80	80
溶融粘度比	6.3	6.3
使用添加剤	PMDA	—
添加剤配合量(重合部) a)	0.2	—
評価結果		
未延伸シート墨価(%) b)		
通常品	5.1	8.5
高湿度保存品	6.2	18.6
延伸フィルム墨価(%)	5.3	7.8
酸素透過係数c)	0.23	0.23

a) ポリアミドとポリエステルの混合物100重合部に対する配合量(重合部)

b) 通常品: 23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚300μm。高湿度保存品: 40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚300μm。

c) 測定値の単位はcc-mm/m²-day-atm

【0064】実施例20~22

ポリアミドMXD6(PA4)と、ポリエステル樹脂(PET1)の乾燥したペレットを、ブレンド比(PA4/PET1、重合比)が40/60となるように用意し、さらに混合樹脂(溶融粘度比: 1.0)100重合部に対して、PMDAまたはTMAを0.2~0.5重合部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二軸押出機(スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25)を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの墨価を表8に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90~110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235~240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨価、酸素透過係数の測定結果を表8に示す。

※【0065】比較例9

ポリアミドMXD6(PA4)と、ポリエステル樹脂(PET1)の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比(PA4/PET1、重合比)が40/60の混合物(溶融粘度比: 1.0)を準備した。この混合物を、二軸押出機(スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25)を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの墨価を表8に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90~110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235~240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨価、酸素透過係数の測定結果を表8に示す。

【0066】

【表8】

実施例・比較例番号	実施例20	実施例21	実施例22	比較例9
樹脂組成(重合部)				

25	PMDA	PMDA	TMA	—
使用添加剤 添加剤配合量a)	0.2	0.5	0.5	—

評価結果

未延伸シート基価 (%) b)

通常品	13.0	12.1	14.6	32.5
高湿度保存品	18.2	16.3	18.9	25.0
延伸フィルム基価 (%)	6.8	6.1	7.2	10.7
酸素透過係数c)	0.12	0.12	0.12	0.12

a) ポリアミドとポリエステルの複合物100重量部に対する配合量(重量部)

b) 通常品: 23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚300μm。高湿度保存品: 40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚300μm。

c) 則系値の単位はcc-mm/m²-day-atm

【0067】比較例10

ポリアミドMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PET1、重合比) が20/80となるように用意し、さらに混合樹脂 (溶融粘度比: 1.0) 100重量部に対して0.2重合部の無水マレイン酸 (三菱ガス化学(株) 製) を用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この複合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基価を表9に示す。

【0068】比較例11

ポリアミドMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PET1、重合比) が20/80となるように用意し、さらに混合樹脂 (溶融粘度比: 1.0) 100重量部に対して0.5重合部のエポキシ化大豆油 (日本油脂(株) 製、商品名: ニューサイダー510R) を用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この複合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基価を表9に示す。

* 合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基価を表9に示す。

【0069】比較例12

ポリアミドMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PET1、重合比) が20/80となるように用意し、さらに混合樹脂 (溶融粘度比: 1.0) 100重量部に対して0.5重合部のエポキシ化アマニ油 (日本油脂(株) 製、商品名: ニューサイダー512) を用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この複合物を、二軸押出機 (スクリュー径: 20mmφ, L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基価を表9に示す。

【0070】

【表9】

比較例番号	比較例10	比較例11	比較例12
樹脂組成 (重量部)			
ポリアミド: PA4	20	20	20
ポリエステル: PET1	80	80	80
溶融粘度比	1.0	1.0	1.0
使用添加剤			
無水マレイン酸	0.2	—	—
エポキシ化大豆油	—	0.5	—
エポキシ化アマニ油	—	—	0.5
添加剤配合量 (重量部) a)	0.2	0.5	0.5
評価結果			
未延伸シート基価 (%) b)	22.7	21.5	21.3

【0071】実施例23

ボリアミFMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂 (テレフタル酸成分単位/イソフタル酸成分単位=90/10mol比、日本ユニペット(株)製、商品名: UNI PET、グレード: RN163C、以下「PET11」と記すことがある。) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PET11、重量比) が20/80となるように用意し、さらに混合樹脂100重量部に対して、PMDAを0.2重量部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二輪押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r.p.m.、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基値を表10に示す。

【0072】比較例13

ボリアミFMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET11) の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比 (PA4/PET11、重量比) が20/80の混合物を準備した。この混合物を、二輪押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r.p.m.、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基値を表10に示す。

【0073】実施例24

ボリアミFMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂としてポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート (極限粘度: 0.48、以下「PEN1」と記すことがある) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PEN1、重量比) が20/80となるように用意し、更に混合樹脂100重量部に対して、PMDAを0.2重量部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二輪押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度275~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r.p.m.、冷却ロール温度80°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基値を表10に示す。

実施例・比較例番号 実施例23 比較例13 実施例24 比較例14

樹脂組成 (重量部)

ボリアミド: PA4	20	20	20	20
ポリエステル: PET11	80	80	-	-
ポリエステル: PEN1	-	-	80	80

*示す。

【0074】比較例14

ボリアミFMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PEN1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PEN1、重量比) が20/80の混合物を準備した。この混合物を、二輪押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度275~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r.p.m.、冷却ロール温度80°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基値を表10に示す。

【0075】実施例25

ボリアミFMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂としてポリブチレンテレフタレート樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、商品名: ノバデュアル、グレード: 5020S、以下「PBT1」と記すことがある) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PBT1、重量比) が20/80となるように用意し、さらに混合樹脂100重量部に対して、PMDAを0.2重量部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二輪押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度260~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r.p.m.、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基値を表11に示す。

【0076】比較例15

ボリアミFMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PBT1) の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比 (PA4/PBT1、重量比) が20/80の混合物を準備した。この混合物を、二輪押出機 (スクリュー径: 20mmφ、L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度260~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100r.p.m.、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの基値を表11に示す。

【0077】

【表10】

29

30

未延伸シート基価(%) b) 5.6

12.2

17.8

325

a) ポリアミドとポリエステルの混合物100重繊維部に対する配合量(重繊維部)

b) 23 °C, 相対湿度50%氮氣下, 48時間調湿後測定。シート厚300μ

19

[0078]

* * * [表11]

実施例・比較例番号	実施例25	比較例15
樹脂組成(重量部)		
ポリアミド: PA 4	20	20
ポリエステル: PBT 1	80	80
使用添加剤	PMDA	—
添加剤配合量(重量部) a)	0.2	—
評価結果		
未延伸シート強度(%) b)	11.5	23.4

a) 使用ポリアミドと使用ポリエステルの復台物 100 重量部に対する配合量
 b) 23 °C, 相対湿度 50% 密閉気下, 48 時間調湿後測定。シート厚 300 μ

10. *W. E. H. Oldham, 1903* (1904) *Proc. Roy. Soc. (London)* **73**, 121.

26

[0079] 実施例26～27

ポリアミドMXD6 (PA4) 100重畳部と、PMDAを0.2重畳部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この複合物を、二輪押出機 (スクリュー径: 20 mmΦ, L/D: 25) を用い、シリンダー温度270~290°C、ストランドダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpmの条件下で溶融押出後に冷却しペレット化することにより予備混練ペレット (以下「PA7」と記すことがある)を得た。

〔0080〕乾燥した予備混練ペレット(PA7)と、ポリエステル樹脂(PET1)の乾燥したペレットを、ブレンド比(PA7/PET1、重量比)が20/80～40/60となるように用意し、タンブラーにより混合した。この混合物を、二軸押出機(スクリュー径:20mmφ、L/D:25)を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270～290℃、Tダイ温度280℃、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70℃の条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの盤面を表12に示す。次いで東洋精機社製の二軸延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90～110℃で30秒間予加熱した後、継延伸速度8.9%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235～240℃の雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの盤面、酸素透過係数の測定結果を表12に示す。

【0081】実施例28～29

ボリエスチル樹脂(PET1)100重疊部と、PMDAを0.25重疊部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を、二軸押出機(スクリューフィラーモード:1/2D:95)を用い、シリコングリ

冷却しペレット化することにより予備混線ペレット（以下「PET3」と記すことがある）を得た。

【0082】乾燥した予備混練ペレット(PET3)と、ポリアミドMXD6(PA4)のペレットを、ブレンド比(PA4/PET3、重量比)が20/80~40/60となるように用意し、タンブラーにより混合した。この混合物を、二輪押出機(スクリュー径:20mmΦ、L/D:25)を用い、Tダイ法によりシリンド一温度270~290°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数100 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅120mm、厚さ約0.3mmの未延伸シートを得た。得られたシートの墨面を表12に示す。次いで東洋精機社製の二輪延伸機を用いて、上記の未延伸シートを90~110°Cで30秒間予備加熱した後、線延伸速度89%/秒、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ4.0倍の条件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235~240°Cの雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの墨面、酸素透過係数の測定結果を表12に示す。

[00831] 比較例16~17

40 ポリアミドMXD6 (PA4) と、ポリエスチル樹脂 (PET1) の乾燥したペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比 (PA4/PET1, 重疊比) が 20/80~40/60 の複合物を準備した。この混合物を、二輪押出機 (スクリュー径: 20 mm φ, L/D: 25) を用い、T ダイ法によりシリンダー温度 270~290 °C、T ダイ温度 280 °C、スクリュー回転数 100 r.p.m.、冷却ロール温度 70 °C の条件下で成形し、幅 120 mm, 厚さ約 0.3 mm の未延伸シートを得た。得られたシートの墨面を表 1-3 に示す。次いで東洋精機

31

件で、縦および横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態に保ったまま235~240℃の雰囲気中で5秒間熱処理を行い、厚さ20μmの延伸フィルムを得た。得られたフィルムの透析、酸素透過係

* 数の測定結果を表13に示す。

[0084]

37

実施例番号	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
樹脂組成(重量部)				
ポリアミド: PA 7	20	40	—	—
ポリアミド: PA 4	—	—	20	40
ポリエステル: PET 1	80	60	—	—
ポリエステル: PET 3	—	—	80	60
使用添加剤				
添加剤配合量a)	0.04	0.08	0.20	0.15

評價結果

未延伸シート燃価(%)

通常品	7.4	12.8	3.9	8.6
高湿度保存品	12.6	22.8	5.5	15.5
延伸フィルム疊畳(%)	4.0	9.9	2.6	5.5
透湿透調節数(%)	0.28	0.13	0.27	0.12

a) ポリアミドとポリエステルの混合物100重量部に対する配合剤(重量部)

b) 通常品: 23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚300μm。高湿度保存品: 40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚300μm。

○ 測定箇単位はcc-mm/m²-day-aun

[0085]

※※【表13】

比較例番号	比較例15	比較例17
樹脂組成(重量部)		
ポリアミド: PA 4	20	40
ポリエステル: PET 1	80	60
使用添加剤		
添加剤配合量(重量部) a)	—	—

卷之三

素野食シート骨研(%) by

通常品	20.0	32.5
高湿度保存品	54.1	75.0
延伸フィルム基価(%)	10.0	10.7
酸素透過係数(%)	0.28	0.12

3) ポリアミドとポリエステルの混合物】(自重部に対する配合量(重合部))

b) 通常品: 23°C、相対湿度50%雰囲気下、48時間調湿後測定。シート厚300μm。高湿度保存品: 40°C、相対湿度80%雰囲気下、5日間保存後測定。シート厚300μm。

5) 測定鎮兽位速 $\text{kg-mm/m}^2\text{-day-arm}$

[0086] 壹拾肆元 ~ 33

ポリアミ FMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PET1、重叠比) が 20/80 となるように用意し、さらに複合樹脂 (溶融粘度比: 1.0) 100 重叠部に対して、PMDA または TMA を 0.1~0.5 重叠部用意し、複合樹脂と共にブレーラーにて混合。

℃. 金型冷却水10℃の条件下でパリソンの成形を行い、長さ110mm、肉厚4.5mm、外形直徑26.5mmのパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで95～101℃に加熱後、二輪延伸プロー成形を行い、全長200mm、胴径7.5mm、容積600mlのボトルを得た。ボトル頸部の墨跡を表14に示す。

合し、ブレンド比 (PA4/PET1, 重合比) が 20/80 の混合物 (溶融粘度比: 1.0) を準備した。この混合物を用いて、射出成形装置の射出シリンダー温度 265~290°C、金型内樹脂流路温度 275°C、金型冷却水 10°C の条件下でパリソンの成形を行い、長さ 10 mm、肉厚 4.5 mm、胴径直徑 26.5 mm のバネ

* リソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで 95~100°C まで加熱後、二輪延伸ブロー成形を行い、全長 200 mm、外形 75 mm、容積 600 ml のボトルを得た。ボトル胴部の基準を表 14 に示す。

【0088】

【表 14】

実施例・比較例番号 実施例30 実施例31 実施例32 実施例33 比較例18

樹脂組成 (重合部)

ポリアミド: PA4	20	20	20	20	20
ポリエステル: PET1	80	80	80	80	80
溶融粘度比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
使用添加剤	PMDA	PMDA	PMDA	TMA	—
添加剤配合量 a)	0.1	0.2	0.5	0.5	—

評価結果

ボトル胴部基準 (%) b) 13.5 13.8 14.3 13.5 32.7

a) ポリアミドとポリエステルの混合物 100 重合部に対する配合量 (重合部)

b) 成形ボトルを 23°C、相対湿度 50% 積温気下において、48 時間調湿後に胴部の基準測定を行った。胴部壁の厚み 300 μm。

【0089】実施例34~36

ポリアミド FMX D6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET2) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PET2, 重合比) が 20/80 となるように用意し、さらに混合樹脂 (溶融粘度比: 6.3) 100 重合部に対して、PMDA または TMA を 0.2~0.5 重合部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を用いて、射出成形装置の射出シリンダー温度 270~290°C、金型内樹脂流路温度 285°C、金型冷却水 10°C の条件下でパリソンの成形を行い、長さ 110 mm、肉厚 4.5 mm、外形直徑 26.5 mm のパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで 100~106°C に加熱後、二輪延伸ブロー成形を行い、全長 200 mm、胴径 75 mm、容積 600 ml のボトルを得た。ボトル胴部の基準を表 15 に示す。

※ 【0090】比較例19

20 ポリアミド FMX D6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET2) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA4/PET2, 重合比) が 20/80 の混合物 (溶融粘度比: 1.0) を準備した。この混合物を用いて、射出成形装置の射出シリンダー温度 270~290°C、金型内樹脂流路温度 285°C、金型冷却水 10°C の条件下でパリソンの成形を行い、長さ 110 mm、肉厚 4.5 mm、外形直徑 26.5 mm のパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで 100~106°C まで加熱後、二輪延伸ブロー成形を行い、全長 200 mm、胴径 75 mm、容積 600 ml のボトルを得た。ボトル胴部の基準を表 15 に示す。

【0091】

【表 15】

実施例・比較例番号 実施例34 実施例35 実施例36 比較例19

樹脂組成 (重合部)

ポリアミド: PA4	20	20	20	20
ポリエステル: PET2	80	80	80	80
溶融粘度比	6.3	6.3	6.3	6.3
使用添加剤	PMDA	PMDA	TMA	—
添加剤配合量 (重合部) a)	0.2	0.5	0.5	—

評価結果

ボトル胴部基準 (%) b) 5.5 5.9 5.2 15.0

a) ポリアミドとポリエステルの混合物 100 重合部に対する配合量 (重合部)

b) 成形ボトルを 23°C、相対湿度 50% 積温気下において、48 時間調湿後に胴部の基準測定を行った。胴部壁の厚み 300 μm。

【0092】実施例37~39

ポリアミド FMX D6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET2) の乾燥したペレットを、PMDA

部に対して、PMDA を 0.1~0.5 重合部用意し、混合樹脂と共にタンブラーにより混合した。この混合物を赤外ヒーターで 100~106°C まで加熱後、二輪延伸ブロー成形を行い、全長 200 mm、胴径 75 mm、容積 600 ml のボトルを得た。

30 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅300 mm、厚さ約0.3 mmの未延伸シートを得た。次いで、浅野研究所製の圧空真空成形機を用いて、この未延伸シートを赤外線ヒーターで100~110°Cに加熱後、圧空真空成形（面積縮り比2.0倍）を行い、縦155 mm、横95 mm、深さ30 mm、容積約310 ccのトレーを得た。成形したトレー底部の基盤を表16に示す。

【0093】比較例20

ポリアミドMXD6 (PA4) と、ポリエステル樹脂 (PET1) の乾燥したペレットをタンブラーにより複合し、ブレンド比 (PA4/PET1、重合比) が20/80の混合物を準備した。この混合物を、卓軸押出機*

* (スクリュー径: 40 mmΦ, L/D: 25) を用い、Tダイ法によりシリンダー温度270~287°C、Tダイ温度280°C、スクリュー回転数30 rpm、冷却ロール温度70°Cの条件下で成膜し、幅300 mm、厚さ約0.3 mmの未延伸シートを得た。次いで、浅野研究所製の圧空真空成形機を用いて、この未延伸シートを赤外線ヒーターで100~110°Cに加熱後、圧空真空成形（面積縮り比2.0倍）を行い、縦155 mm、横95 mm、深さ30 mm、容積約310 ccのトレーを得た。成形したトレー底部の基盤を表16に示す。

【0094】

【表16】

実施例・比較例番号	実施例37	実施例38	実施例39	比較例20
樹脂組成（重量部）				
ポリアミド: PA4	20	20	20	20
ポリエステル: PET1	80	80	80	80
使用添加剤	PMDA	PMDA	PMDA	-
添加剤配合量（重量部）a)	0.1	0.2	0.5	-
評価結果				
トレー底部基盤 (%) b)	9.7	9.1	10.3	21.9

a) ポリアミドとポリエステルの混合物100重量部に対する配合量（重量部）

b) 23°C、相対湿度50%の雰囲気下、48時間調湿後測定。トレー底部厚み220 μm。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA44 AA46 AA55 AA88 AC09
 AC19 AF07 AH05 BB06 BB08
 BC01
 4J002 CF051 CF061 CF071 CF081
 CL032 EF116 EF126 GG01